

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**

⑤1

Int. Cl.:

C 08 f, 29/20

BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND

DEUTSCHES PATENTAMT



⑤2

Deutsche Kl.: 39 b4, 29/20

⑩

⑪

⑫

⑬

⑭

Offenlegungsschrift 1 962 500

Aktenzeichen: P 19 62 500.4

Anmeldetag: 12. Dezember 1969

Offenlegungstag: 9. Juli 1970

Ausstellungspriorität: —

⑮

Unionspriorität

⑯

Datum: 14. Dezember 1968

⑰

Land: Großbritannien

⑱

Aktenzeichen: 59570-68

⑤4

Bezeichnung: Chemische Zusammensetzungen

⑥1

Zusatz zu: —

⑥2

Ausscheidung aus: —

⑦1

Anmelder: J. R. Geigy AG, Basel (Schweiz)

Vertreter: Zumstein, Dr. F.; Assmann, Dr. E.; Koenigsberger, Dr. R.;
Holzbauer, Dipl.-Phys. R.; Zumstein jun., Dr. F.; Patentanwälte,
8000 München

⑦2

Als Erfinder benannt: Randell, Dr. Donald Richard, Stockport, Cheshire;
Miles, Dr. Peter, Moston; Virgin, Alan Geoffrey, Swinton; Manchester
(Großbritannien)

Benachrichtigung gemäß Art. 7 § 1 Abs. 2 Nr. 1 d. Ges. v. 4. 9. 1967 (BGBl. I S. 960): —

DT 1962500

Dr. F. Zumstein sen. - Dr. E. Assmann
 Dr. R. Koenigsberger - Dipl.-Phys. R. Holzbauer - Dr. F. Zumstein jun.
 PATENTANWÄLTE

TELEFON: SAMMEL-NR. 22 53 41
 TELEX 529979
 TELEGRAMME: ZUMPAT
 POSTSCHECKKONTO: MÜNCHEN 91139
 BANKKONTO:
 BANKHAUS H. AUFHAUSER

8 MÜNCHEN 2,
 BRAUHAUSSTRASSE 4/III

95/II

Case 3-2952/MA 1366

J.R. Geigy A.G., ~~Chemische Fabriken~~, Basel/21
 =====

Chemische Zusammensetzungen.
 =====

Die vorliegende Erfindung betrifft neue Materialzusammensetzungen, insbesondere Polymerisat-Zusammensetzungen.

In den letzten Jahren wurde ein Verfahren zur Herstellung von Vinylfilm oder -folie entwickelt, das mit dem Ausdruck "Aufstreichen" ("spreading") bezeichnet wird und das besonders nützlich zur Herstellung von verschleißfestem, endlosem Bodenbelag oder Fliesen zur Dekoration des Bodenbelags geeignet ist. In groben Zügen besteht dies Verfahren darin, daß man das Polymerisatpulver mit einem flüssigen Weichmacher und anderen Additiven unter Bildung einer Paste oder eines Plastisols vermischt, man diese Paste auf einen inerten Träger aufstreicht, die Paste auf dem Träger mit Hitze behandelt und schließlich den Film von dem Träger abzieht, um einen festen, flexiblen Polymerisatfilm zu erzielen. Andererseits kann der Polymerisatfilm nach der Hitzebehandlung auf dem Träger verbleiben. In diesem Fall kann die Polymerisatpaste auf einen Träger, wie ein Textilgewebe, Papier, ein weichgemachter Polyvinylchloridfilm oder ein Metallstreifen,

009828/1774

aufgestrichen und mit Hitze behandelt werden, um einen zähen, festhaftenden Polymerisatüberzug auf dem Träger nach der Hitzebehandlung zu ergeben.

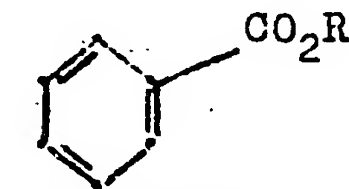
Das am häufigsten verwendete polymere Material bei diesem Verfahren ist Polyvinylchlorid, das gewünschtenfalls einen Teil Vinylidenchlorid oder eines anderen Vinylmonomeren enthalten kann.

Bei Überzugplastisolen sollte die Weichmachermenge genügend groß sein, um eine streichbare Paste zu ergeben. Jedoch erniedrigt sich die Viskosität der Polymerisatpaste in dem Maße, als sich der Anteil des Weichmachers in der Paste vergrößert. Es gibt daher einen Grenzbereich der Menge von Weichmacher, der eingehalten werden muß, um eine streichbare Zusammensetzung zu erzielen.

Die Fleckenbeständigkeit des weichgemachten Polymerisats hängt weitgehend von der vorhandenen Menge des Weichmachers im Polymerisat und von der Art des Weichmachers ab. Die Neigung des Polymerisats zur Fleckenbildung steigt mit ansteigenden Mengen des Weichmachers an, und bei einer bestimmten Menge des Weichmachers erzielen gewisse Weichmacher bessere Fleckenbeständigkeit des Polymerisats als andere Weichmacher.

Es wurde nun gefunden, daß Verbindungen von zwei besonderen Arten von Carbonsäureestern oder Mischungen von Verbindungen jeder Esterart überraschend verbesserte Ergebnisse erzielen, verglichen mit bisher bekannten Weichmachern.

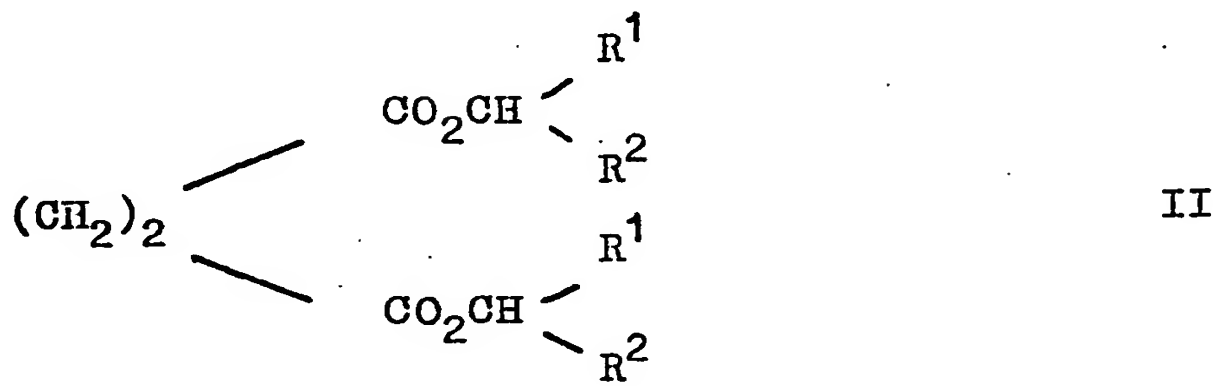
Gemäß der vorliegenden Erfindung wird zunächst eine Pastenzusammensetzung geschaffen, die ein Vinylpolymerisat und einen Carbonsäureester der Formel



009828/1774

I

worin R einen verzweigten Alkylrest mit 3 bis 13 Kohlenstoffatomen bedeutet, enthält, oder sie enthält ein Vinylpolymerisat und einen Carbonsäureester der Formel



worin R^1 und R^2 jeweils einen Alkylrest bedeuten, wobei die gesamte Anzahl der Kohlenstoffatome in jedem der Reste

$-\text{CH} \begin{array}{l} \diagup \text{R}^1 \\ \diagdown \text{R}^2 \end{array}$ von 8 bis 10 beträgt. Gewünschtenfalls können die

erfindungsgemäßen Zusammensetzungen enthalten ein Vinylpolymerisat und mehr als eine Verbindung der Formel I, oder ein Vinylpolymerisat und mehr als eine Verbindung der Formel II, oder ein Vinylpolymerisat und eine oder mehrere Verbindungen von sowohl der Formel I und II.

Die Vinylpolymerisat-Komponente der erfindungsgemäßen Zusammensetzung kann entweder vollständig oder im wesentlichen aus einem Homopolymerisat von Vinylchlorid oder aus einem Copolymerisat von Vinylchlorid mit einer geringen Menge Vinylidenchlorid oder Vinylacetat oder anderen Vinylmonomeren bestehen. Wenn das Vinylpolymerisat ein Copolymerisat ist, enthält es vorzugsweise eine Hauptmenge von Vinylchlorid, z.B. mindestens 80 Gew.-% Vinylchlorid, und die restliche Menge besteht aus einem oder mehreren Vinylmonomeren.

Geeignete Arten von Vinylchlorid-Polymerisaten schließen alle Vinylchlorid-Polymerisate ein, die für die Verwendung bei der Herstellung von Polyvinylchloridpasten geeignet sind, z.B. Poly-

009828/1774

merisate, die durch Emulsionspolymerisatverfahren hergestellt werden. Die Emulsionsvinylchlorid-Polymerisate können entweder allein oder in Mischung mit bis zu 50 Gew.-% von granulären Vinylchlorid-Polymerisaten verwendet werden. Beispiele von Vinylchlorid-Polymerisaten, die geeignete Komponenten der erfindungsgemäßen Zusammensetzungen sind, sind solche, die einen K-Wert im Bereich von 50 bis 70, vorzugsweise im Bereich von 55 bis 65, haben, z.B. die Emulsionspolymerisate "Corvic P 65/50" mit einem K-Wert von 65, "Corvic P 65/49" mit einem K-Wert von 65, "Corvic P 65/54" mit einem K-Wert von 65 und "Corvic D 55/3" mit einem K-Wert von 55. Geeignete granuläre Vinylchlorid-Polymerisate schließen z.B. ein "Corvic D 55/3" mit einem K-Wert von 55 und "Breon 202", wobei das letztere ein Copolymerisat von Vinylchlorid und Vinylidenchlorid ist. ("Corvic" und "Breon" sind Handelsnamen). Die K-Werte der Polymerisate sind berechnet gemäß Fikentscher, Cellulose Chemie 13, 58, aus der Messung der relativen Viskosität bei 25°C einer Lösung von 0,5g des Polymerisats in 100 ml Äthylendichlorid.

Die Carbonsäureester der Formel I sind Benzosäure-verzweigt-Alkylester mit 3 bis 13 Kohlenstoffatomen in der Alkylgruppe. In dieser Esterklasse besteht eine bevorzugte Unterklasse aus den Benzosäureestern mit 8 bis 10 Kohlenstoffatomen in der Alkylkette, wobei Benzosäure-cyprylester (Benzosäure-1-methylheptylester) besonders bevorzugt ist.

Die Carbonsäureester der Formel I und II sind Bernsteinsäure, sec.-Alkylester mit 3 bis 10 Kohlenstoffatomen in der Alkylgruppe - $\text{CH} \begin{smallmatrix} \text{R}^1 \\ \text{R}^2 \end{smallmatrix}$, wobei Bernsteinsäure-di-caprylester besonders bevorzugt ist.

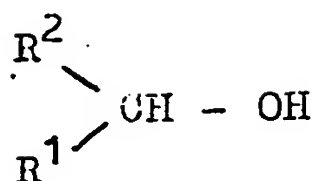
Die Carbonsäureester der Formel I und II können beispielsweise dadurch hergestellt werden, daß man Benzosäure-oder Bernsteinsäure-Ausgangsmaterial mit einem aliphatischen Alkohol der Formel

009828/1774

- 5 -



III



IV

worin entsprechend R, R¹ und R² die oben gegebenen Bedeutungen haben, unter üblichen Veresterungsreaktionsbedingungen kontaktiert. Die Veresterung kann bequemerweise ausgeführt werden, daß man das organische Säure- und aliphatische Alkoholausgangsmaterial vermischt, und die Mischung bei erhöhter Temperatur erhitzt, bis die Veresterung im wesentlichen vollständig ist.

Die Beendigung der Veresterungsreaktion kann beispielsweise festgestellt werden, indem man an das Reaktionsgefäß ein Gerät zum Sammeln und Bestimmen des Wassers, das in dem Destillat aus der Reaktionsmischung vorhanden ist, anbringt. Die Reaktion kann dann abgebrochen werden, wenn die theoretische Wassermenge aufgefangen und aus der Reaktionsmischung abgetrennt wurde. Gewünschtenfalls kann die Veresterung in einer Überschußmenge des Alkoholausgangsmaterials ausgeführt werden, z.B. in einem Überschuß von bis zu 50 Gew.-% über die stöchiometrische Menge, die für die vollständige Veresterung nötig ist.

Der gewünschte Carbonsäureester der Formel I oder II kann aus der Reaktionsmischung in üblicher Weise, z.B. durch Durchlaufen der folgenden hintereinander folgenden Schritte, erfolgen: Entfernung von allem festen Material aus der Reaktionsmischung durch Filtrieren, Waschen des so erhaltenen Filtrats bis zur Neutralität, das gewünschtenfalls mit einem organischen Lösungsmittel, wie Benzol oder Toluol verdünnt wird, und man von dem Esterprodukt das Lösungsmittel oder überschüssigen Alkohol entfernt, z.B. durch Wasserdampfdestillation oder andere Destillationsverfahren.

Geeignete aliphatische Alkohole der Formel III, die zur Her-

009828 / 1774

BAD ORIGINAL

stellung von Carbonsäureestern der Formel I geeignet sind, schließen ein Diisobutylcarbinol, Isooctylalkohol, 3,5,5-Tri-methylhexylalkohol, Isodecylalkohol und Tridecanol, d.h. verzweigte C8, C9, C10 und C 13-Alkohole, die in dem "Oxo Prozeß" erhalten werden, wobei 1-Methylheptanol besonders geeignet ist.

Aliphatische Alkohole der Formel IV, die bei der Herstellung von Carbonsäureestern der Formel II geeignet sind, schließen ein Diisobutylcarbinol und 1-Methylheptanol, wobei das letztere besonders geeignet ist.

Die Menge, in dem die Carbonsäureesterverbindung der Formel I oder II in der erfindungsgemäßen Zusammensetzung vorhanden sein kann, kann beispielsweise im Bereich von 10 bis 40 Gew.-%, bevorzugter im Bereich von 20 bis 30 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht des Vinylpolymerisats, vorhanden sein.

Zusätzlich zu den Carbonsäureestern der Formel I oder II können in der erfindungsgemäßen Zusammensetzung auch ein oder mehrere übliche Polymerisatzusätze, z.B. andere primäre Weichmacher, Füllstoffe oder sekundäre Weichmacher, Hitzestabilisatoren, Viskositätserniedriger, Pigmente, Füllstoffe und Antioxydantien, vorhanden sein. Primäre Weichmacher, die in Verbindung mit den erfindungsgemäßen Produkten verwendet werden können, schließen ein Dialkylphthalate und Triarylphosphate. Geeignete sekundäre Weichmacher schließen beispielsweise ein alkylierte Benzole oder chlorierte Paraffine oder Weichmacher des Epoxytyps; geeignete Wärmestabilisatoren sind z.B. Thio-Zinnderivate; geeignete Viskositätserniedriger schließen die des Polyalkylen-glykoltyps ein, insbesondere jene des Polyäthylenglykoltyps; und als Beispiele für geeignete Antioxydantien können genannt werden sterisch gehinderte Phenole, insbesondere hochalkylierte Phenole.

Jeder der oben genannten üblichen Polymerisatzusätze können in der erfindungsgemäßen Zusammensetzung in einem geringen Anteil

009828/1774

vorhanden sein, z.B. in einer Menge im Bereich von 0,1 bis 10 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Zusammensetzung.

Die Zusammensetzungen der vorliegenden Erfindung können dadurch hergestellt werden, daß man deren Komponenten vermischt, indem man jedes übliche Mischgerät verwendet, z.B. einen Z-Flügelmischer oder einen Planetenmischer. Wenn die Komponenten der Zusammensetzung auch in irgendeiner Reihenfolge gemischt werden können, ist es im allgemeinen bequem, die Carbonsäureester der Formel I oder II oder eine Mischung der Ester, zusammen mit anderen Zusätzen, in kleinen Teilen zu der Vinylpolymerisatbasis zuzugeben, bis die Mischung eine zusammenhängende Masse bildet.

Die vorliegende Erfindung schafft auch ein Verfahren zur Herstellung einer Folie, das darin besteht, daß man eine Paste der Zusammensetzung, die aus einem Vinylpolymerisat und einem Carbonsäureester der Formel I oder II besteht, auf einen inerten Träger aufbringt, und danach den überzogenen Träger erhitzt, um einen festen Film zu bilden, der das Vinylpolymerisat und die Carbonsäureester der Formel I oder II auf dem Träger enthält.

Das Verfahren der vorliegenden Erfindung kann in bequemer Weise ausgeführt werden, daß man die Zusammensetzungspaste auf den Träger, z.B. Papier, aufbringt und den überzogenen Träger in einem Ofen bei einer Temperatur bis zu 220°C mit Hitze behandelt. Eine geeignete Ausführungsform ist die, worin der Träger über eine Reihe von Walzen läuft, und wobei die Zusammensetzungspaste kontinuierlich über einen Einfüllbehälter auf den Träger aufgebracht wird.

In Abhängigkeit von der Anwendung, dem das Produkt des erfindungsgemäßen Verfahrens zugeführt werden soll, kann der feste Polymerisatfilm auf dem Träger verbleiben oder davon abgezogen werden. Wenn der feste Polymerisatfilm als Bodenbelagsmaterial verwendet werden soll, kann er von dem Träger durch jede ge-

eignete Methode abgezogen und zurechtgeschnitten werden. Andererseits kann das erfindungsgemäße Verfahren zur Herstellung von mit Polymerisat überzogenen Artikeln angepaßt werden, z.B. für polymerisatüberzogene Tapeten ("abwaschbare" Tapeten) und mit Polymerisat überzogene Textilgewebe.

Die Carbonsäureester der Formel I und II sind ausgezeichnete Weichmacher für Vinyl- und andere Polymerisate, und Vinylpolymerisatpasten können daraus hergestellt werden, die die hervorragenden Eigenschaften niedriger Viskosität haben, die bei der Herstellung von festen Vinylpolymerisatfilmen zur Verwendung als Bodenbelagsdekoration gewünscht sind. Die so hergestellten Polymerisatfilme zeigen auch besonders gute Fleckenbeständigkeit, verglichen mit ähnlichen, bisher bekannten Polymerisatfilmen.

Die vorliegende Erfindung wird durch die folgenden Beispiele weiter erläutert. Teile und Prozentteile, die darin angegeben sind, sind auf das Gewicht bezogen, falls nicht anders angegeben. Gewichtsteile stehen im gleichen Verhältnis zu Volumenteilen, wie kg zu ltr.

Beispiel 1

A. 244 Teile Benzoesäure, 338 Teile Caprylalkohol und 4,68 Teile Tetraäthyltitanat wurden in ein Reaktionsgefäß, das mit einem Rührer, einem Rückflußkühler mit einem Gerät zur kontinuierlichen Abtrennung und Entfernung von Wasser aus dem Destillat und einem Thermometer versehen war, gegeben. Die Reaktionsmischung wurde 3 Std. am Rückfluß erhitzt; wobei die maximale Reaktionstemperatur 220°C betrug. Nach Ablauf dieser Zeit hatten sich 37 Teile Wasser abgetrennt.

Der überschüssige Caprylalkohol wurde durch Vakuumdestillation bei einem Druck von 15 mm Quecksilber bis zu 165°C abgezogen.

3 Teile wasserfreies Natriumcarbonat in 25 Teilen Wasser wurden

009828/1774

BAD ORIGINAL

zu der Reaktionsmischung zugegeben und das ganze 5 Minuten bei 90 bis 100°C gerührt. 2 Teile Kohlenstoff wurden zugegeben, und man rührte die Mischung weitere 55 Minuten bei 90 bis 100°C. Das Wasser wurde durch Vakuumdestillation bei einem Druck von 15 mm Quecksilber abgezogen, und man hielt die Temperatur 1 Std. auf 165°C, um die letzten Spuren von Alkohol zu entfernen. Das Produkt wurde dann abfiltriert und ergab 454 Teile Benzoesäurecaprylester.

B. 25 Teile Benzoesäurecaprylester wurden dann in 75 Teile "Corvic P 65/49" mit einem K-Wert von 65 eingearbeitet und ergaben eine streichbare Polymerisatpaste mit sehr niedriger Pastenviskosität, d.h. eine Paste mit einer Viskosität von weniger als 100 Poises nach einem Tag.

In ähnlicher Weise erhielt man, wenn man Caprylalkohol durch 2-Äthylhexanol oder Tridecanol ersetzte, Benzoesäure2-äthylhexylester oder Benzoesäuretridecanylester.

Beispiel 2

A. 244 Teile Benzoesäure, 316,3 Teile 3,5,5-Trimethylhexanol, 2,6 Teile p-Toluolsulfonsäure und 50 Teile Toluol wurden in ein Reaktionsgefäß gegeben, das mit einem Rührer, einem Rückflußkühler, der mit einem Gerät zur kontinuierlichen Abtrennung und Entfernung von Wasser aus dem Destillat versehen war und mit einem Thermometer ausgestattet war. Die Reaktionsmischung wurde 6 Std. am Rückfluß erhitzt, wonach 39 Teile Wasser aus der Veresterung abgetrennt waren. Die Reaktionsmischung wurde mit 600 Vol.-Teilen von 10 Gew./Vol.-% wässriger Natriumhydroxylösung gewaschen und dann mit Wasser zu Neutralität gewaschen (3 mal 600 Vol.-Teile). Das Toluol, überschüssiges 3,5,5-Trimethylhexanol und Wasser wurden durch Destillation bei einem Druck von 10 bis 15 ml Quecksilber entfernt, wobei die maximale Destillationstemperatur 120°C betrug. Der Rück-

stand wurde schließlich unter Hochvakuum destilliert, um 470,1 Teile Benzoesäure-3,5,5-trimethylhexylester mit einem Siedepunkt von 130 bis 131°C bei einem Druck von 1,5 mm Quecksilber zu ergeben.

B. 25 Teile Benzoesäure-3,5,5-trimethylhexylester, eingearbeitet in 75 Teile "Corvic P 65/50" mit einem K-Wert von 65 ergab eine streichfähige Polymerisatpaste von sehr niedriger Pastenviskosität, d.h. eine Paste mit einer Viskosität von weniger als 150 Poises nach einem Tag.

Beispiel 3

A. 118 Teile Bernsteinsäure, 350 Teile Caprylalkohol, 100 Vol.-Teile Xylol und 3,7 Teile Tetraäthyltitanat wurden in ein Reaktionsgefäß gegeben, das mit einem Rührer, einem Rückflußkühler mit einem Gerät zur kontinuierlichen Abtrennung und Sammlung von Wasser aus dem Destillat und einem Thermometer ausgestattet war. Die Mischung wurde 20 Std. am Rückfluß erhitzt, wobei 40 Teile Wasser gesammelt wurden, und wobei die Temperatur der Mischung von 140 auf 135°C stieg. Überschüssiger Alkohol und Azeotrop wurden durch Destillation unter geringem Vakuum entfernt.

1,5 Teile wasserfreien Natriumbicarbonats in 12,5 Teilen Wasser gelöst, wurden zu der Reaktionsmischung gegeben, und das Ganze wurde 5 Minuten bei 90 bis 100°C gerührt. 1,0 Teile Kohlenstoff wurden zugegeben, und man rührte die Reaktionsmischung weitere 55 Minuten bei 90 bis 100°C. Das Wasser wurde durch Destillation bei einem Druck von 15 mm Quecksilber abgezogen, und man führte die Destillation 1 Std. bei 165°C weiter, um restliche Spuren von Alkohol zu entfernen. Das Produkt wurde dann gefiltert.

Auf diese Weise erhielt man 291 Teile Bernsteinsäure-dicaprylester (85% theor. Ausbeute) mit einem Brechungsindex bei 25°C von 1,4371 und der folgenden Elementaranalyse in Gew.-%:

009828 / 1774

BAD ORIGINAL

	<u>berechnet</u> (für $C_{22}H_{38}O_4$)	<u>gefunden</u>
Kohlenstoff	70,13%	70,25%
Wasserstoff	11,15%	11,34%

B. 35 Teile Bernsteinsäure-dicaprylester, eingearbeitet in 65 Teile "Corvic P 55/3" mit einem K-Wert von 55, ergab eine streichfähige Paste mit niedriger Viskosität, d.h. eine Viskosität von weniger als 150 Poises nach einem Tag.

Verwendete man anstelle von Caprylalkohol, wie in Beispiel 3a, das äquivalente Diisobutylcarbinol, wobei die übrigen Verfahrensbedingungen die gleichen waren, erhielt man Bernsteinsäure-bis-diisobutylcarbiny-lester mit einem Siedebereich von 170 bis 174°C bei einem Druck von 4 mm Quecksilber. Eingearbeitet in "Corvic P 65/54" mit einem K-Wert von 65 ergab Bernsteinsäure-bis-diisobutylcarbiny-lester eine streichfähige Paste mit einer Pastenviskosität, die der bisher bekannter Polyvinylchloridzusammensetzungen nicht unterlegen war.

Beispiele 4 bis 6

"Corvic P 65/54"	70 Teile
"Breon 202"	30 Teile
(ein Vinylchloridcopolymer mit bis zu 20 Gew.-% Vi- nylidenchlorid)	
Carbonsäureester	32 Teile
Weichmacher	
"Lankroflex ED3"	2 Teile
(ein epoxydierter Monoester Weichmacher)	
"Nercosol 2M12"	2 Teile
(Polyäthylenglycolmono- lansat-Viskositätserniedri- ger)	
009828 / 1774	

"Stanclerc 175" 0,5 Teile
(ein Thiozinn-
Hitzestabilisa-
tor)

("Iankroflex", "Hercosol" und "Stanclerc" sind Handelsnamen.)
Drei Formulierungen wurden hergestellt, wobei der verwendete
Carbonsäureester-Weichmacher Benzosäure-2-äthylhexylester,
Benzosäurecaprylester oder Benzosäuretridecylester war.

Zu Vergleichszwecken wurden drei ähnliche Polyvinylchloridpas-
ten hergestellt, die entsprechend 32 Teile Benzosäure-isobutyl-
ester, 32 Teile Dialphanol-79-phthalat und 32 Teile "Santicizer
1305" (eine Mischung von Butylbenzylphthalat und Dodecylbenzol)
enthielten.

Die Pasten wurden hergestellt dadurch, daß man eine Mischung
der Esterweichmacher und der anderen Additive in kleinen Portio-
nen zu dem Polyvinylchlorid in einem wassergekühlten Winkworth-
Z-Flügelmischer gab, bis die Mischung ihre anfänglich krümlige
Struktur verlor und eine zusammenhängende Masse bildete. Das
Mischen wurde dann weitere 10 Minuten fortgesetzt.

Die Viskosität der Pasten, die in diesem und früheren Beispie-
len angegeben waren, wurden mit einem Brookfield-Viskosimeter
(hergestellt von Brookfield Engineering Laboratories, Stoughton,
Mass., USA) bei 10 Upm und 23°C einen Tag und sieben Tage nach
dem Mischungsprozeß gemessen.

Proben der verschiedenen Plastisole, die sich nach dem Mischen
ergaben, wurden zu flachen Folien (15,24 x 15,24 x 0,126 cm
(6 x 6 x 0,05 inch)) geformt, indem man sie 15 Minuten bei
165°C in einer dampferhitzten hydraulischen Presse schmolz. Die
entsprechenden Folien wurden dann bei 180°C preßgeformt und in
dem Fleckentest, wie folgt verwendet:

Fleckentest

Die folgende Fleckmischung wurde hergestellt:

Stockholmteer	4,0 Teile
Stearinsäure	1,0 Teile
"Nigrex 69" (Kohlenwasserstoffteer)	6,0 Teile
"Nonox WSL" (phenolisches Anti-oxydans)	0,5 Teile
"Esso" 40/50 Pech (nicht-siedender Rückstand bei der Destillation von Kohlenteer)	2,0 Teile
"Aerosil" (feines Siliciumdioxid)	1,0 Teile
Dialphanol-7/9-phthalat (Alphanol 7/9 ist eine im Handel erhältliche Mischung von C 7 und C 9 verzweigten Alkoholen aus dem "Oxo" Prozeß)	6,0 Teile

("Nigrex", "Nonox", "Esso" und "Aerosil" sind Handelsbezeichnungen).

Ein Beispiel der Fleckenmischung wurde auf jede preßgeformte Folie aufgetragen und 72 Std. bei 23°C damit in Kontakt belassen. Nach Ablauf dieser Zeit wurde überschüssige Fleckenmischung entfernt, und die Farbauifferenz zwischen gefärbten und ungefärbten Flächen wurde gemäß der American Standard Test Methode 791-61T gemessen unter Verwendung eines Hardy Spektrometers, wobei die Ergebnisse in N.B.S.-Einheiten (National Bureau of Standards) angegeben sind.

Tabelle I

Beisp.	Ester Weichmacher	Pastenviskosität (Poises)		Färbung (N.B.S.- Einheiten)
		1 Tag	7 Tage	
-	Benzoessäure-isobutylester	fest	fest	
-	Dialphanol 79 phthalat	504	-	8,7
-	Santicizer 1305	382	-	5,8
4	Benzoessäure-2-äthylhexyl- ester	240	460	-
5	Benzoessäurecaprylester	60	104	-
6	Benzoessäure-tridecylester	120	174	-

Die Ergebnisse der vorstehenden Tabelle demonstrieren die guten Pastenviskositätseigenschaften der erfindungsgemäßen Polymerisationszusammensetzungen.

Zusätzlich ergaben die erfindungsgemäßen Polymerisat-Zusammensetzungen klare, flexible Folien mit ausgezeichneten mechanischen Eigenschaften, insbesondere bei niedriger Temperatur und ebenfalls gutem Oberflächenglanz.

Es ist bekannt, daß das wichtigste Erfordernis für ein Produkt ist, daß es eine streichfähige Paste ergibt und zweitens einen niedrigen Fleckenwert hat. Wenn ein Produkt mit einer niedrigen Viskosität erzielt werden kann, indem man weniger Weichmacher verwendet, kann ein Plastisol hergestellt werden mit einer annehmbaren Viskosität, z.B. 300 Poises, und dennoch kann es einen guten Fleckenwert haben. Dieser Effekt wird im folgenden in Tabelle III angegeben.

Beispiele 7 bis 12

Erfindungsgemäße Polyvinylchlorid-Zusammensetzungen, ähnlich denen, wie sie in Beispiel 5 bis 7 beschrieben wurden, wurden hergestellt unter Verwendung verschiedener Carbonsäureester-zusätze, aber in einer Menge von 30 Teilen und nicht 32 Teilen. Die Viskosität und Fleckencharakteristika wurden dann in der gleichen Weise, wie sie in den Beispielen 5 bis 7 beschrieben sind, bestimmt, und die erzielten Ergebnisse sind in der folgenden Tabelle II zusammengefaßt.

In bezug auf die Angaben der Tabelle II wurde der Bernsteinsäure-diisodecylester, der in Beispiel 10 verwendet wurde, hergestellt, indem man Isodecylalkohol und Bernsteinsäure unter den Bedingungen, wie sie in Beispiel 3 beschrieben sind, reagieren ließ und ergab die folgenden Elementaranalysenwerte in Gew.-%:

	<u>berechnet</u> (für $C_{24}H_{46}O_4$)	<u>gefunden</u>
Kohlenstoff	72,31%	73,32%
Wasserstoff	11,63%	11,88%

Der in Beispiel 11 verwendete Bernsteinsäure-di-2-äthylhexylester hatte einen Siedebereich von 150 bis 158°C bei einem Druck von 0,3 mm Quecksilber und die folgende Elementaranalyse in Gew.-%:

	<u>berechnet</u> (für $C_{20}H_{32}O_4$)	<u>gefunden</u>
Kohlenstoff	70,13%	69,91%
Wasserstoff	11,18%	11,16%

der dadurch hergestellt wurde, daß man 2-Äthylhexylalkohol und Bernsteinsäure wiederum unter den Bedingungen, wie sie in Beispiel 3 beschrieben sind, reagieren ließ.

Bernsteinsäure-ditridecylester, wie er in Beispiel 12 verwendet wurde, wurde unter den Reaktionsbedingungen, wie in Beispiel 3

beschrieben, hergestellt und hatte einen Siedepunkt von 196°C bei einem Druck von 0,1 mm Quecksilber und die folgende Elementaranalyse in Gew.-%:

	<u>berechnet</u> (für $\text{C}_{30}\text{H}_{58}\text{O}_4$)	<u>gefunden</u>
Kohlenstoff	74,64%	74,94%
Wasserstoff	12,11%	11,93%

Zu Vergleichszwecken wurden Polyvinylchlorid-Zusammensetzungen anders als die erfindungsgemäßen hergestellt und untersucht, wobei man als Carbonsäureesterzusätze Benzosäure-n-heptylester, Benzosäure-2-äthylbutylester, Benzosäureisobutylester und Bernsteinsäure-di-2-äthylbutylester verwendete, und die Ergebnisse dieser Vergleichsversuche sind auch in Tabelle II angegeben.

Die Herstellung des Bernsteinsäure-di-2-äthylbutylesters, der in einem der Vergleichsversuche verwendet wurde, wurde in der folgenden Weise ausgeführt:

118 Teile Bernsteinsäure, 330 Teile 2-Äthylbutanol, 2,9 Teile p-Toluolsulfonsäure und 100 Teile Toluol wurden in ein ähnliches Reaktionsgefäß, wie es in Beispiel 1 (A) beschrieben wurde, gegeben. Die Mischung wurde 22 Std. am Rückfluß erhitzt, wobei die Temperatur der Mischung von 140°C auf 165°C anstieg, und man 46 Teile Wasser sammelte.

Die Reaktionsmischung wurde dann gereinigt und aufgearbeitet in der Weise, wie es in Beispiel 3 (A) beschrieben wurde.

Auf diese Weise erhielt man 267 Teile Bernsteinsäure-di-2-äthylbutylester (93,5% der Theorie) mit einem Siedebereich von 132 bis 134°C bei einem Druck von 0,3 mm Quecksilber und der folgenden Elementaranalyse in Gew.-%:

009828/1774

- 17 -

	<u>berechnet</u> (für $C_{16}H_{30}O_4$)	<u>gefunden</u>
Kohlenstoff	67,1 %	67,03%
Wasserstoff	10,56%	10,6 %

Tabelle II

Beisp.	Ester Weichmacher	<u>Pasten Viskosität</u> (Poises)	
		1 Tag	7 Tage
-	Benzosäure-n-heptylester	fest	fest
-	Benzosäure-2-äthylbutylester	sehr hoch	sehr hoch
-	Benzosäure-isobutylester	fest	fest
-	Bernsteinsäure-di-2-äthylbutyl- ester	-	2 260
7	Benzosäure-2-äthylhexylester	240	460
8	Benzosäure-tridecylester	120	174
9	Bernsteinsäure-dicaprylester	28	28
10	Bernsteinsäure-diisodecylester	-	58
11	Bernsteinsäure-di-2-äthylhexyl- ester	60	106
12	Bernstein-di-tridecylester	-	360

Die Daten in Tabelle II illustrieren die guten Viskositäts-eigenschaften der erfindungsgemäßen Zusammensetzung, insbesondere, wenn diese Viskositäts-eigenschaften mit denen ähnlicher Zusammensetzungen verglichen werden, die nicht in den Rahmen der vorliegenden Erfindung fallen.

009628/1774

Beispiele 13 und 14

Zu einer Zusammensetzung, bestehend aus:

"Corvic P 65/54"	70 Teile
"Breon 202"	30 Teile
"Lankroflex ED 3"	2 Teile
"Nercosol 2M12"	2 Teile
"Stanclerc 173"	0,5 Teile

wurde genügend von jedem der folgenden Carbonsäureester gegeben, um eine Polymerisatpaste mit einer Viskosität von 300 Poises zu erzielen:

Santicizer 1313 (eine Mischung von Butylbenzylphthalat und alkyliertem Benzol)
 2,2,4-Trimethyl-bis-(isobutyryloxy)-1,3-pentan
 Benzosäure-caprylester
 Bernsteinsäure-dicaprylester.

Jede der Polymerisatpasten mit Standardviskosität wurde dann untersucht, um ihre Flüchtigkeit, Clash- und Berg- und Fleckencharakteristika zu untersuchen.

Die Flüchtigkeitseigenschaften der Ester wurden bestimmt, indem man die prozentualen Verluste von 15 x 1 x 0,1 cm Proben von jeder der entsprechend geformten Polyvinylchlorid-Formulierungen, wie sie oben definiert sind, bestimmte, nachdem man die Proben 96 Std. bei 82,5°C in einem Druckstufenofen gehalten hatte.

Die Clash- und Berg-Raten wurden geprüft nach ein Liegetest-Verfahren bei atmosphärischem Druck. (Methode Standard 2782:Part I, 1961, Methode 1943). Der Clash-Wert ist der Berg-Wert ist, wenn weniger geprüft wird als bei der Polymerisat bei folgenden Temperaturwerten.

Die vorstehenden Ergebnisse sind in der Tabelle III zu sehen.

30982

sammengefaßt:

Tabelle III

Beisp.	Esteradditiv	Teile Ester/100 Teile PVC	Feuchtig- keitsver- lust Gew.-%	Clash und Berg °C	Färbung E.B.S.- Einhei- ten
-	2,2,4-Trimethyl- bis-(isobutyryl- oxy)-1,3-pentan	26	10,0	+ 8	7,6
-	Santiciser 1313 (eine Mischung von Butylbenzyl- phthalat und al- kyliertem Benzol)	31	6,7	+ 4	8,6
19	Benzosäure-capryl ester	26	11,3	- 3,5	5,9
20	Bernsteinsäure-di- caprylester	23	9,1	- 2,5	5,7

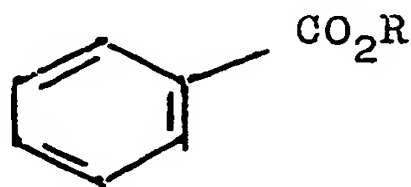
Die Daten der vorstehenden Tabelle III zeigen zum Beweis die Überlegenheit von zwei der bevorzugten Polymerisat-Zusammensetzungen der vorliegenden Erfindung über zwei bisher bekannte Polymerisat-Zusammensetzungen.

Weiterhin konnte gezeigt werden, daß die Licht- und Hitzestabilitäten der Zusammensetzungen der Beispiele 11 und 12 denen bisher bekannter Zusammensetzungen überlegen sind.

009828/1774

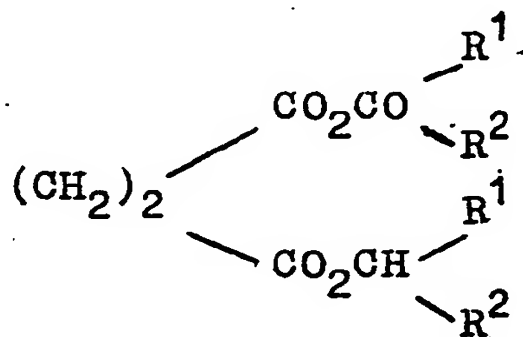
P a t e n t a n s p r ü c h e :

1. Zusammensetzungen, dadurch gekennzeichnet, daß sie enthalten ein Vinylpolymerisat und einen Carbonsäureester der Formel



I

worin R einen verzweigt-kettigen Alkylrest mit 8 bis 13 Kohlenstoffatomen bedeutet, oder der Formel



II

worin R^1 und R^2 jeweils einen Alkylrest bedeutet, worin die Gesamtzahl der Kohlenstoffatome in jedem der Reste

$-\text{CH} \begin{smallmatrix} \nearrow R^1 \\ \searrow R^2 \end{smallmatrix}$ von 8 bis 10 beträgt; oder daß sie ein Vinylpoly-

merisat und mehr als eine Verbindung der Formel I oder ein Vinylpolymerisat und mehr als eine Verbindung der Formel II, oder ein Vinylpolymerisat und eine oder mehrere Verbindungen von jeder der Formel I und II enthalten.

2. Zusammensetzung gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Vinylchlorid-Polymerisat aus einem Homopolymerisat

009828 / 1774

von Vinylchlorid besteht.

3. Zusammensetzung gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Vinylchlorid-Polymerisat aus einem Copolymerisat von Vinylchlorid mit einer geringen Menge Vinylidenchlorid oder Vinylacetat besteht.
4. Zusammensetzung gemäß Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß der Anteil von Vinylchlorid im Copolymerisat mindestens 80 Gew.-% beträgt.
5. Zusammensetzung gemäß einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß das Vinylchlorid-Polymerisat ein Polymerisat ist, das durch Emulsionspolymerisation erhalten wurde.
6. Zusammensetzung gemäß einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß das Vinylchlorid-Polymerisat ein Emulsionspolymerisat zusammen mit 50 Gew.-% eines granulären Vinylchlorid-Polymerisats ist.
7. Zusammensetzung gemäß einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß das Vinylchlorid-Polymerisat einen K-Wert im Bereich von 50 bis 70 hat.
8. Zusammensetzung gemäß Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, daß das Vinylchlorid-Polymerisat einen K-Wert im Bereich von 55 bis 65 hat.
9. Zusammensetzung gemäß einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß der K-Wert des Polymerisats nach der Formel $K = \frac{1}{\sqrt{1 - \frac{1}{\alpha}}}$ berechnet wird, wobei α die Viskositätszahl des Polymerisats bei 30°C ist.

BAD ORIGINAL

10. Zusammensetzung gemäß Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, daß der Carbonsäureester Benzosäurcaprylester ist.
11. Zusammensetzung gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß der Carbonsäureester Bernsteinsäure-dicaprylester ist.
12. Zusammensetzung gemäß einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß der Anteil des Carbonsäureesters in der Zusammensetzung im Bereich von 10 bis 40 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht des Vinylpolymerisats beträgt.
13. Zusammensetzung gemäß Anspruch 12, dadurch gekennzeichnet, daß der Anteil des Carbonsäureesters in der Zusammensetzung im Bereich von 20 bis 30 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht des Vinylpolymerisats, beträgt.
14. Zusammensetzung gemäß einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß zusätzliche Additive oder einer oder mehrere eines Füllstoffes oder sekundären Weichmachers, ein Wärmeschutzmittel, ein Viskositätserniedriger, ein Pigment, ein Füllstoff und ein Antioxydant ebenfalls vorhanden sind.
15. Zusammensetzung gemäß Anspruch 14, dadurch gekennzeichnet, daß der sekundäre Weichmacher ein alkyliertes Benzol oder ein chloriertes Paraffin oder ein Weichmacher vom Epoxytyp ist; daß das Wärmeschutzmittel ein Thiozinnderivat ist; daß der Viskositätserniedriger von der Art des Polyalkylenglykols ist; und daß das Antioxydant ein sterisch gehindertes Phenol ist.

Zusammensetzung gemäß Anspruch 14, dadurch gekennzeichnet, daß der sekundäre Weichmacher ein alkyliertes Benzol oder ein chloriertes Paraffin oder ein Weichmacher vom Epoxytyp ist; daß das Wärmeschutzmittel ein Thiozinnderivat ist; daß der Viskositätserniedriger von der Art des Polyalkylenglykols ist; und daß das Antioxydant ein sterisch gehindertes Phenol ist.

BAD ORIGINAL

17. Zusammensetzung gemäß einem der Ansprüche 14 bis 16, dadurch gekennzeichnet, daß jedes der zusätzlichen Additive in einer Menge im Bereich von 0,1 bis 10 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Zusammensetzung, vorhanden ist.
18. Verfahren zur Herstellung einer Folie, dadurch gekennzeichnet, daß man eine Zusammensetzungspaste, wie in Anspruch 1 definiert, auf einen inerten Träger aufträgt und danach den überzogenen Träger erhitzt, um eine feste Folie zu erhalten, die die Zusammensetzung auf dem Träger enthält.
19. Verfahren gemäß Anspruch 18, dadurch gekennzeichnet, daß die Zusammensetzung gemäß Anspruch 1 auf dem inerten Träger aufgetragen wird und der überzogene Träger in einem Ofen bei einer Temperatur bis zu 220°C in der Hitze behandelt wird.
20. Verfahren gemäß 19, dadurch gekennzeichnet, daß der inerte Träger Papier ist.
21. Folie, hergestellt nach einem Verfahren gemäß einem der Ansprüche 18 bis 20.